



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 388 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 01 N 25/32

// (A 01 N 25/32, 37:22, 43:707, 47:10, 47:28)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 5791/80

㉔② Anmeldungsdatum: 29.07.1980

㉔④ Patent erteilt: 31.01.1985

㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1985

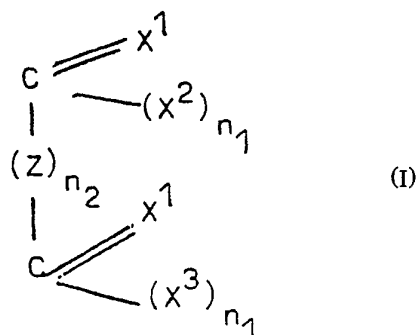
㉔⑦③ Inhaber:
Nitrokémia Ipartelepek, Füzögyartelep (HU)

㉔⑦② Erfinder:
Görög, Katalin, Budapest (HU)
Dudar, Erzsébet, Budapest (HU)
Gardi, Ivan, Budapest (HU)
Kocsis, Maria, Budapest (HU)
Gaal, Sandor, Budapest (HU)
Tasnadi, Marta, Budapest (HU)

㉔⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Antidot enthaltendes Unkrautbekämpfungsmittel sowie Verfahren zur Unkrautbekämpfung.

⑤⑦ Das ein Antidot enthaltende Unkrautbekämpfungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen der Herbizidwirkstoffe vom Typ Thiolcarbamat, substituierter Harnstoff, substituiertes Triazin, Chloracetanilid oder ein Gemisch derselben, und mindestens ein Antidot der allgemeinen Formel I

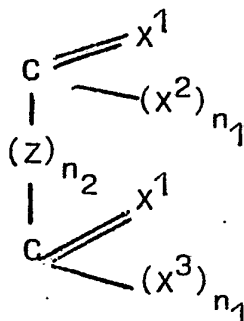


n_1 0 oder 1 bedeutet
 X^2 und X^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine Hydroxy-, C_{1-5} Alkoxy-, C_{2-5} Alkenyloxy-, Amino-, C_{1-4} Alkylamino- oder 2,2-Dimethyl-1,3-oxazolidingruppe stehen
 n_2 0 oder 1 bedeutet,
Z eine C_{1-4} Alkylen-, C_{2-4} Alkenylen-, Phenyl-, Tetrahydro-phenyl-, Hexahydro-phenyl- oder endo-Methylen-tetrahydro-phenylengruppe darstellt, enthält.

worin
 X^1 für Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom steht,

PATENTANSPRÜCHE

1. Antidot enthaltendes Unkrautbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen der Herbizidwirkstoffe vom Typ Thiolcarbamat, substituierter Harnstoff, substituiertes Triazin, Chloracetanilid oder ein Gemisch derselben, und mindestens ein Antidot der allgemeinen Formel I



(I) 15

worin

X¹ für Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom steht,
n₁ 0 oder 1 bedeutet

X² und X³ gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine Hydroxy-, C₁₋₅ Alkoxy-, C₂₋₅ Alkenyloxy-, Amino-, C₁₋₄ Alkylamino- oder 2,2-Dimethyl-1,3-oxazolidin-Gruppe stehen

n₂ 0 oder 1 bedeutet,

Z eine C₁₋₄ Alkyl-, C₂₋₄ Alkenyl-, Phenyl-, Tetrahydro-phenyl-, Hexahydro-phenyl- oder endo-Methylen-tetrahydro-phenylengruppe darstellt, enthält.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Antidot der allgemeinen Formel I eine der folgenden Verbindungen enthält:

Oxalsäure-diamid,
Oxalsäure-monoäthyl-ester-amid,
Malonsäure-diäthylester,
Succinsäure-diamid,
Adipinsäure-dimethylester,
Adipinsäure-diäthylester,
Adipinsäure-diamid,
Maleinsäure-dimethylester,
Maleinsäure-diäthylester,
Isophthalsäure,
Terephthalsäure,
Phthalsäure-dimethylester,
Phthalsäure-diäthylester,
Phthalsäure-dibutylester,
Phthalsäure-diallylester,
endo-Methylen-tetrahydrophthalsäure,
Isophthalsäure-amid,
Terephthalsäure-amid,
Phthalsäure-bis-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin),
Isophthalsäure-bis-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin),
Terephthalsäure-2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin,
Terephthaloyl-2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin,
Phthalsäure-dinitril,
Terephthalsäure-dinitril,
Terephthalsäure-dithion-amid,
Isophthalsäure-dithion-amid.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizidwirkstoff von Thiolcarbamat Typ

S-Äthyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamat,
S-Äthyl-N,N-diisobutyl-thiolcarbamat,
S-Propyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamat,

S-2,2,2-trichlorallyl-N,N-dipropyl-thiolcarbamat oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

4. Mittel gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizidwirkstoff vom substituierten

5 Harnstoff-Typ

N-Phenyl-N',N'-dimethyl-harnstoff,
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff,
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff,
N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff,

10 N-(4-Bromphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff,
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff oder

N-(3-Chlor-4-bromphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff oder ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

5. Mittel nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizidwirkstoff vom Triazin-Typ

2-Chlor-4,6-dimethylamino-1,3,5-triazin,
2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,
2-Chlor-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazin,

20 2-Chlor-4-äthylamino-6-tert.-butylamino-1,3,5-triazin,
2-(2-Chlor-4-äthylamino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-2-methyl-

propionitril,

2-Methyl-mercapto-4,6-bis-isopropylamino-1,3,5-triazin,
2-Methyl-mercapto-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-

25 triazin,

2-Methyl-mercapto-4-äthylamino-6-tert.-butylamino-1,3,5-triazin,

4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-on oder

30 ein Gemisch dieser Verbindungen enthält.

6. Mittel nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Herbizidwirkstoff vom Chloracetanilid-Typ

N-Isopropyl-2-chloracetanilid,
35 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid,
2-Äthyl-6'-methyl-(N-methoxymethyl)-2-chloracetanilid,
N-Chloracetyl-N-butoxymethylen-2',6'-diäthylanilin oder ein Gemisch derselben enthält.

7. Mittel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es das Antidot der allgemeinen Formel I in einer

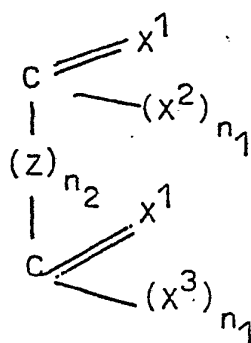
Menge von 1-50 Gew.-% - bezogen auf das Gewicht des Herbizidwirkstoffes - enthält und die Gesamtmenge des Antidotums und des Herbizidwirkstoffes - bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels - 10-90 Gew.-% beträgt.

45 8. Verfahren zur Unkrautbekämpfung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel nach Anspruch 1 verwendet.

50

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, ein Antidot enthaltendes Unkrautbekämpfungsmittel, welches gegen-
55 über den zu schützenden Kulturpflanzen eine verminderte Phytotoxizität aufweist und als herbiziden Wirkstoff mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der als Herbizide bekannten Thiolcarbamate, substituierten Harnstoffe, substituierten Triazine, Chloracetanilide, ferner ein Antidotum
60 enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Vernichtung von Unkräutern unter Verwendung des erfindungsgemässen Mittels.

Das erfindungsgemässe Unkrautbekämpfungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen der Herbi-
65 zidwirkstoffe vom Typ Thiolcarbamat, substituierter Harnstoff, substituiertes Triazin, Chloracetanilid oder ein Gemisch derselben, und mindestens ein Antidot der allgemeinen Formel I



(I)

worin

X¹ für Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom steht,
n₁ 0 oder 1 bedeutet

X² und X³ gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine Hydroxy-, C₁₋₅ Alkoxy-, C₂₋₅ Alkenyloxy-, Amino-, C₁₋₄ Alkylamino- oder 2,2-Dimethyl-1,3-oxazolidin-Gruppe stehen

n₂ 0 oder 1 bedeutet,

Z eine C₁₋₄ Alkyl-, C₂₋₄ Alkenyl-, Phenyl-, Tetrahydro-phenyl-, Hexahydro-phenyl- oder endo-Methylen-tetrahydro-phenylengruppe darstellt, enthält.

Es ist aus der Fachliteratur und aus der Pflanzenschutzpraxis bekannt, dass auch die zu schützenden Kulturpflanzen durch einen bedeutenden Teil der Herbizide beschädigt werden. Diese phytotoxische Wirkung ist einerseits von der angewandten Dose, andererseits aber von den Bedingungen der mit den Herbiziden durchgeführten Behandlung (zum Beispiel von den Boden- und Witterungsverhältnissen usw.) abhängig. Ferner sind Herbizide bekannt, die schon bei der Behandlung mit einer effektiven herbiziden Dose die zu schützenden Kulturpflanzen schädigen. Es ist ferner bekannt, dass diese toxische Wirkung der Herbizide gegen Kulturpflanzen durch Anwendung von als Antidote wirksamen Verbindungen vermindert werden kann.

In der HU-PS 165 736 wird vorgeschlagen, zur Verminderung der toxischen Wirkung von Thiolcarbamaten, Harnstoffen, und Triazinen 0,0001-30 Gew.-% (bezogen auf die Menge der Herbizide) N,N-disubstituierte Dichloracetamid-Derivate zu verwenden.

In US-PS 3 131 509 werden 1,8-Naphthalindicarbonsäure und ihre Derivate (z. B. Anhydrid, Ester oder Amide) als Antidot-wirksame Verbindungen vorgeschlagen. Diese Verbindungen werden mit den Herbiziden vermischt verwendet.

Die Zielsetzung unserer Erfindung war die Entwicklung einer solchen Verbindungsgruppe, die zur Verminderung der schädigenden Einwirkung der phytotoxisch wirkenden Herbizide geeignet ist.

Bei den Forschungen nach Verbindungen, die fähig sind, die schädigende Einwirkung zu vermindern, wurde gefunden, dass die phytotoxische Wirkung der verschiedenen Herbizide durch die Verbindungen der allgemeinen Formel I beträchtlich vermindert und/oder die Toleranz der Pflanzen gegenüber solchen Herbiziden wesentlich erhöht werden kann.

In der obigen Formel I sind die Substituenten wie oben angegeben. Die Alkoxygruppe mit 1-5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1-4 Kohlenstoffatomen, kann z. B. für Methoxy, Äthoxy oder Butoxy stehen. Alkenyloxy mit 2-5 Kohlenstoffatomen bedeutet vorzugsweise Allyloxy.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind vorzugsweise in einer Menge von 1-50% (bezogen auf die Menge des Herbizidwirkstoffes) gleichzeitig mit dem Herbizidwirkstoff oder vor dessen Anwendung anwendbar.

Die Gesamtmenge des Antidots und des Herbizidwirkstoffes beträgt gewöhnlich - bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels - 10-90%.

Einige typische Verbindungen aus der Gruppe der allgemeinen Formel I und ihre physikalischen Konstanten sind in der Tabelle 1 enthalten.

Es sollte noch erwähnt werden, dass die folgenden Verbindungen neue Verbindungen sind.

Tabelle 1

Serien-zahl	n ₁	Z	X ¹	n ₂	X ²	X ³	Benennung	Physikalische Konstante (Schmp. Sdp.), °C
1.	1	—	0	1	Amino	Amino	Oxalsäure-diamid	Schmp.: 419 (Zers.)
2.	1	—	0	1	Äthoxy	Amino	Oxalsäure-mono-äthylesteramid	Schmp.: 110
3.	1	Methylen	0	1	Äthoxy	Äthoxy	Malonsäure-diäthylester	Schmp.: 198-199
4.	1	Äthylen	0	1	Amino	Amino	Succinsäure-diamid	Schmp.: 268-270
5.	1	Butylen	0	1	Methoxy	Methoxy	Adipinsäure-dimethylester	Schmp.: 10,3
6.	1	Butylen	0	1	Äthoxy	Äthoxy	Adipinsäure-diäthylester	Sdp.: 239-241
7.	1	Butylen	0	1	Amino	Amino	Adipinsäure-diamid	Schmp.: 223
8.	1	Vinylen	0	1	Methoxy	Methoxy	Maleinsäure-dimethylester	Sdp.: 205
9.	1	Vinylen	0	1	Äthoxy	Äthoxy	Maleinsäure-diäthylester	Sdp.: 225
10.	1	Phenylen	0	1	Hydroxyl	Hydroxyl	Isophthalsäure	Schmp.: 348
11.	1	Phenylen	0	1	Hydroxyl	Hydroxyl	Terephthalsäure	Sublimat
12.	1	Phenylen	0	1	Methoxy	Methoxy	Phthalsäure-dimethylester	Sdp.: 283,8
13.	1	Phenylen	0	1	Äthoxy	Äthoxy	Phthalsäure-diethylester	Sdp.: 298
14.	1	Phenylen	0	1	Butoxy	Butoxy	Phthalsäure-dibutylester	Sdp.: 340
15.	1	Phenylen	0	1	Allyloxy	Allyloxy	Phthalsäure-diallylester	Sdp.: 120-130
16.	1	Endo-methylen-tetrahydro-phenylen	0	1	Hydroxyl	Hydroxyl	Endo-methylen-tetrahydro-phthalsäure	Schmp.: 177-179
17.	1	Phenylen	0	1	Amino	Amino	Isophthalsäure-amid	Schmp.: 280
18.	1	Phenylen	0	1	Amino	Amino	Terephthalsäure-amid	Schmp.: 219-220
19.	1	Phenylen	0	1	2,2-dimethyl-1,3-oxazolidinyl	2,2-dimethyl-1,3-oxazolidinyl	Phthalsäure-bis-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin)	Schmp.: 130-132

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Serien- zahl	n ₁	Z	X ¹	n ₂	X ²	X ³	Benennung	Physikalische Kon- stante (Schmp. Sdp.), °C
20.	1	Phenylen	0	1	2,2-dime- thyl-oxa- zolidinyl	2,2-dime- thyl-oxa- zolidinyl	Isomaleinsäure-bis-(2,2- dimethyl-1,3-oxazolidin)	Schmp.: 55 (Zers.)
21.	1	Phenylen	01	1	2,2-dime- thyl-oxa- zolidinyl	2,2-dime- thyl-oxa- zolidinyl	Terephthalsäure-bis- (2,2)dimethyl-1,3-oxazoli- din)	Schmp.: 204–207
22.	1	Phenylen	0	1	Hydroxyl	2,2-dime- thyl-oxa- zolidinyl	Terephthaloyl-2,2-dime- thyl-1,3-oxazolidin	Schmp.: 318–320
23.	0	Phenylen	N	1	–	–	Phthalsäure-dinitril	Schmp.: 137–140
24.	0	Phenylen	N	1	–	–	Terephthalsäure-dinitril	Schmp.: 216–222
25.	1	Phenylen	S	1	Amino	Amino	Isophthalsäure-amid	Schmp.: 214
26.	1	Phenylen	S	1	Amino	Amino	Terephthalsäure-dithion- amid	Schmp.: 227

Der überwiegende Teil der Dicarbonsäuren, die in Tabelle 1 aufgezählt wurden, kann durch literaturbekannte Methoden hergestellt werden.

Endo-methylen-tetrahydro-phthalsäure (Verbindung Nr. 16) kann z. B. durch die Reaktion von Maleinsäure und Cyclopentadien in einer Ausbeute von 94% hergestellt werden (Tschechoslowakische Patentschrift Nr. 86 914).

Die Herstellung von Terephthalsäure (Verbindung Nr. 11) wird z. B. in Organic Synthese Coll. Vol. III. 791 beschrieben, die Verbindung wird durch Oxydierung von p-Methyl-acetophenon in einer Ausbeute von 84–88% erhalten.

Isophthalsäure (Verbindung Nr. 11) wird z. B. nach dem US-PS 2 856 424 durch Oxydierung von metha-Xylol erhalten.

Dicarbonsäure-ester Nr. 3., 5., 6., 8., 9., 12., 13., 14 und 15 können durch die Umsetzung des entsprechenden Dicarbonsäure-anhydrids mit dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden (GB-PS 645 218).

Dicarbonsäure-amide Nr. 1., 4., 7., 17 und 18. können nach dem US-PS 2 820 021 durch die Umsetzung von Dicarbonsäure-chlorid mit dem entsprechenden Amin erhalten werden. Analogerweise können die Thiosäure-amide (Verbindungen Nr. 25, 26) aus den entsprechenden Thiocarbonsäuren hergestellt werden.

Die Herstellung der neuen Verbindungen Nr. 19, 20, 21, und 22 wird durch die nachfolgenden Beispiele illustriert.

Beispiel 1

Herstellung von Phthalsäure-bis-N,N-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin)

Zu einer Lösung von 10,1 g (0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-1,3-oxazolidin und 80 ml Benzol in einem mit einem Thermometer, Rührer und Dosieröffnung versehenen 250 ml Kolben wird unter ständigem Rühren bei 0 °C eine Lösung von 4,4 g (0,11 Mol) Natriumhydroxyd und 15 ml Wasser zugetropft. Nach Zugabe der Lauge wird zum Gemisch eine Lösung von 10,2 g (0,05 Mol) Phthalsäurechlorid und 20 ml Benzol zugegeben, damit die Temperatur 6 °C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur noch 2 Stunden nachgerührt. Am nächsten Tag werden die zwei Phasen getrennt, das Wasser wird aus der Benzolphase mit Natriumsulphat entfernt und Benzol wird in Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende dicke Öl wird mit Petroläther digeriert worauf ein kristallines Produkt ausscheidet. Nach Umkristallisieren mit Cyclohexanol schmilzt das Produkt bei 130–132 °C.

Analyse:

berechnet: C 65,04% H 7,28% N 8,43%;
gefunden: C 65,02% H 7,14% N 8,73%.

Das IR-Spektrum entspricht auch der Struktur der Titel-Verbindung.

Beispiel 2

Herstellung von Terephthalsäure-bis-N,N-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin)

Zu einer Lösung von 10,1 g (0,1 Mol) 2,2-Dimethyl-1,3-oxazolidin und 80 ml Benzol in einem mit Rührer, Thermometer und Dosieröffnung versehenen Kolben wird bei 0 °C und ständigem Rühren eine Lösung von 4,4 g (0,11 Mol) Natriumhydroxyd und 15 ml Wasser zugetropft. Nach der Zugabe der Lauge wird zum Gemisch eine Lösung von 10,2 g (0,05 Mol) Terephthalsäuredichlorid und 140 ml Benzol so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 6 °C steigt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden gerührt und man gibt Hexan zu dem Gemisch, worauf das Produkt ausscheidet. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Schmelzpunkt: 197–201 °C. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Äthanol schmilzt das Produkt bei 207 °C.

Analyse:

berechnet: C 65,01% H 7,28% N 8,43%;
gefunden: C 64,91% H 7,30% N 8,95%.

Das IR-Spektrum entspricht auch der Struktur der Titel-Verbindung.

Beispiel 3

Herstellung von Terephthaloyl-N-(2,2-dimethyl-1,3-oxazolidin)

Zu einer Lösung von 5,0 g (0,05 Mol) 2,2-Dimethyl-1,2-oxazolidin und 40 ml Benzol gibt man, wie in den obigen Beispielen, eine Lösung von 4,4 g Natriumhydroxyd und 15 ml Wasser und das Gemisch wird mit 10,2 g (0,05 Mol) Terephthalsäure-dichlorid umgesetzt. Der pH-Wert wird nach Ablauf der Reaktion auf 3 eingestellt.

Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand in Aceton gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Die kristalline Substanz wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt: 318–320 °C.

Die Struktur wird durch IR-Spektrum und Elementar-

analyse nachgewiesen.

Analyse:
berechnet: C 62,64% H 6,07% N 5,62%;
gefunden: C 62,05% H 6,00% N 5,85%.

Das erfindungsgemässe Unkrautbekämpfungsmittel kann ausser dem herbizid-wirksamen Wirkstoff und der Verbindung der allgemeinen Formel I die in den die Herstellung der Pestizide beschreibenden Fachbüchern angeführten üblichen Hilfsmaterialien, wie inerte Träger- und Verdünnungsmittel, Tenside, schaumverhindernde Mittel, korrosionsverhindernde Mittel, Verklebung verhindernde Mittel usw. enthalten.

Das erfindungsgemässe Unkrautbekämpfungsmittel kann daher die Form irgendeines üblichen, zur Formulierung von Pestiziden angewandten Präparates, einnehmen. Auf diese Weise sind z. B. emulgierbare Konzentrate, benetzbare Pulver, Granulate oder Bestäubungsmittel verwendbar.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Unkrautbekämpfung. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das definierte erfindungsgemässe Mittel verwendet. Vorzugsweise setzt man eine wirksame Menge irgendeines Herbizidwirkstoffes und eine als Antidot wirksame Menge irgendeines Antidots der allgemeinen Formel I zusammen oder voneinander getrennt vor oder nach der Saat ein und es wird zweckmässig als ein mit entsprechenden Formulierungshilfsmaterialien hergestelltes Präparat in den Boden eingeführt. Man kann auch die Samen von Kulturpflanzen vor der Saat mit irgendeinem beschriebenen Antidot – zweckmässig nach dessen Formulierung – beizen und dann den Boden vor oder nach der Saat mit dem Herbizidwirkstoff oder mit seiner formulierten Variante behandeln.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können so formuliert werden wie die bekannten Herbizide. Unter herbizid-wirksamen Wirkstoffen versteht man hier wirksame Thiolcarbamate, substituierte Harnstoffe, Chloracetanilide allein oder ein Gemisch derselben.

Die Herstellung einiger Antidot-Präparate wird in den Beispielen 4 bis 6 beschrieben.

Beispiel 4

Pulverisiertes Sprühmittel

Wirkstoff: Isophthalsäure (Verbindung Nr. 10)

Ein Gemisch von 70 g Isophthalsäure, 17 g Kaolin, 8 g amorphe Kieselsäure (Ultrasil), 2,5 g pulverisierte Sulfatlauge wird in einer Luftstrahlmühle gemahlen, um ein pulverisiertes Sprühmittel von 97%igem Schwebevermögen zu erhalten.

Beispiel 5

Emulgierbares Konzentrat

Wirkstoff: Maleinsäure-dimethylester (Verbindung Nr. 8)

50 g Maleinsäure-dimethylester, 5 g Emulsogen I 40 Emulgator werden mit Isoforon auf 100 ml verdünnt und das Gemisch wurde vor Verwendung mit einer entsprechenden Menge Wasser vermischt.

Beispiel 6

Emulgierbares Konzentrat

Wirkstoff: Phthalsäure-dimethylester (Verbindung Nr. 12)

50 g Phthalsäure-dimethylester und 5 g Emulsogen I 40 Emulgator werden mit Xylol auf 100 ml verdünnt und das Gemisch wird nach Zugabe einer entsprechenden Menge Wasser in Form einer Emulsion verwendet.

Im Verlauf dieser Versuche wurde die Phytotoxizität von Afalon: N-(3,4-Chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff (hergestellt in der Bundesrepublik Deutschland durch die Firma Hoechst), von Eptam: S-Äthyl-N,N-dipropylthiolcarbamate (hergestellt in der Bundesrepublik Deutschland durch die Firma Bayer), von Sencor: 4-Amino-5-(tert-

butyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on (hergestellt durch die amerikanische Firma Stauffer Chemical Co.) und von Lasso: 2-Chlor-2,6-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid (hergestellt durch die amerikanische Firma Monsanto Co.) und die Phytotoxizität der Verbindungen der allgemeinen Formel I untersucht, ferner wurde auch bestimmt, in welchem Grad die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizidwirkstoffe durch die Anwendung der in Tabelle 1 angeführten Verbindungen vermindert wird.

Beispiel 7

Während dieser Versuche wurde die schädigende Wirkung des Afalons auf Sonnenblumen untersucht. Dabei wurde parallel untersucht, in welchem Grad die schädigende Wirkung des Afalons durch Anwendung des bekannten Antidots N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid beziehungsweise der Verbindungen der allgemeinen Formel I herabgesetzt wird.

Die Versuche wurden in Parzellen von 10 m² in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Bei der Behandlung mit dem Unkrautvernichtungsmittel wurde Afalon als 50 WP (benetzbare pulverisiertes Präparat mit 50% Wirkstoffgehalt), in einer Aufwandmenge von 5 kg/hektar verwendet. Parallel mit dem Sprühen des Afalons wurden die Antidote in verschiedenen Dosen als wässrige Suspensionen angewendet.

Zur Auswertung des Grades der schädigenden Wirkung wurden mechanisch unkrautvernichtete Parzellen als Kontrolle eingesetzt und es wurden die Grüngewichte der von den behandelten Parzellen abgemähten Sonnenblumen mit dem Grüngewicht (betrachtet als 100%) der an den mechanisch unkrautvernichteten Sonnenblumen verglichen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Behandlung	Aufwandmenge kg/ha		
	0,5	1,0	2,0
Prozente des Grüngewichtes			
40 Afalon	41	41	41
Afalon + N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid	48	51	57
Afalon + Verbindung Nr. 11	52	67	80
45 Afalon + Verbindung Nr. 15	52	78	87
Afalon + Verbindung Nr. 18	67	78	95
Afalon + Verbindung Nr. 21	68	76	98
Kontrollparzelle mit mechanischer Unkrautvernichtung	100	100	100

Die Angaben der Tabelle 2 zeigen klar, dass die schädigende Wirkung der erfindungsgemässen unkrautvernichtenden Präparate (Afalon + die Verbindung der allgemeinen Formel I) signifikant geringer ist als diejenige des Afalons an sich oder als diejenige der Kombination, bestehend aus Afalon und dem bekannten Antidot N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid. Bei Verwendung des erfindungsgemässen Präparates, besonders im Falle der Verbindungen Nr. 21 und 18, war das Grüngewicht der Sonnenblumen beinahe dasselbe als das von der mechanisch unkrautvernichteten Kontrollparzelle erhaltene Grüngewicht.

Beispiel 8

Dem vorangehenden Beispiel ähnlich, wurde die Verminderung der Phytotoxizität des Afalons untersucht, jedoch mit dem Unterschied, dass die zur Herabsetzung der schädigenden Wirkung dienenden Verbindungen nicht als Sprüh-

suspensionen verwendet wurden, sondern die Sonnenblumen wurden vor der Saat mit diesen Verbindungen gebeizt, und dann nach der Saat wurde das Afalon 50 WP in einer Aufwandmenge von 5 kg/ha als Sprühmittel an den Parzellen aufgebracht.

Wie dies von den Angaben der Tabelle 3 hervorgeht, kam bei dieser Behandlungsart die Phytotoxizität vermin-
dernde Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I sogar besser zum Vorschein, und das Grüngewicht der von den behandelten Parzellen abgemähten Sonnenblumen war praktisch gleich dem Grüngewicht jener Kontrollpflanzen, bei denen die Unkräuter durch mechanische Behandlung vernichtet wurden.

Tabelle 3

Behandlung	Aufwandmenge, kg/ha	
	0,5	1,0
	Prozente des Grüngewichtes	
Afalon	41	41
N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid + Afalon	62	71
Verbindung Nr. 11 + Afalon	78	95
Verbindung Nr. 15 + Afalon	68	82
Verbindung Nr. 18 + Afalon	70	98
Verbindung Nr. 21 + Afalon	79	99
Kontrollparzelle, mit mechanischer Unkrautbekämpfung	100	100

Beispiel 9

Die Versuche wurden in Parzellen von 10 m² in vierfacher Wiederholung unter Anwendung der Mais-Veriätät «Beke 270» als Saatgut durchgeführt.

Bei den Behandlungen wurde vor der Saat vom Mais in einer Aufwandmenge von 13 l/ha das flüssige Unkrautvernichtungsmittel Eptam 6 E, ferner in einer Aufwandmenge von 0,5 kg/ha oder 1,0 kg/ha oder 2 kg/ha Antidot enthaltende Sprühbrühe in den Parzellen als Tankgemisch aufgetragen.

Die Auswertung wurde auch bei diesen Versuchen durch Vergleich des Grüngewichtes der abgemähten Pflanzen mit dem Grüngewicht der von jenen Parzellen erhaltenen Pflanzen durchgeführt, bei denen die Unkrautvernichtung mechanisch erfolgte.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

Behandlung	Aufwandmenge, kg/ha		
	0,5	1,0	2,0
	Prozente des Grüngewichtes		
Eptam	48	48	48
Eptam + 1,8-Naphthalsäureanhydrid	60	64	70
Eptam + N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid	69	84	92
Eptam + Verbindung Nr. 16	80	85	93
Eptam + Verbindung Nr. 19	76	88	94
Eptam + Verbindung Nr. 21	77	87	95
Eptam + Verbindung Nr. 23	69	85	94
Kontrollparzelle, Unkrautvernichtung mechanisch	100	100	100

Aus den Angaben der Tabelle 4 geht hervor, dass die Schutzwirkung der Verbindungen der Formel I viel günstiger ist, als die Schutzwirkung des 1,8 Naphthalsäureanhydrids als Antidot, wie auch die Schutzwirkung des N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamids als Antidot.

Beispiel 10

Die Verminderung der schädigenden Einwirkung des Eptams wurde auch in Beizversuchen untersucht. In diesen Versuchen wurden 100 kg Anteile des Saatguts mit Antidot-Dosen von 0,25 kg, 0,50 kg und 1,0 kg gebeizt, dann wurde das Saatgut in mit 13 l/ha Aufwandmengen des Unkrautbekämpfungsmittels Eptam 6 E behandelten Parzellen gesät.

Die Versuche wurden in Parzellen von 10 m² in vierfacher Wiederholung durchgeführt und die Auswertung wurde durch Messung des Grüngewichtes der abgemähten Maispflanzen auf die in den vorangehenden Beispielen beschriebene Weise vorgenommen.

Tabelle 5

Behandlung	Aufwandmenge, kg/q		
	0,25	0,50	1,00
	Prozente des Grüngewichtes		
Eptam	48	48	48
1,8-Naphthalsäureanhydrid + Eptam	68	70	78
N,N-Diallyl-dichloracetamid + Eptam	65	75	80
Verbindung Nr. 16 + Eptam	65	78	82
Verbindung Nr. 19 + Eptam	68	80	95
Verbindung Nr. 21 + Eptam	70	82	98
Kontrollparzelle, Unkrautvernichtung, mechanisch	100	100	100

Die Angaben der Tabelle 5 weisen darauf hin, dass die schädigende Wirkung von Eptam durch Beizen mit Verbindungen der allgemeinen Formel I praktisch vollkommen eliminiert wird.

Beispiel 11

In diesen Versuchen wurde die Möglichkeit der Verminderung der Phytotoxizität von Sencor durch Anwendung von 1,8-Naphthalsäureanhydrid oder N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid, ferner von den Verbindungen der allgemeinen Formel I als Antidot studiert.

Als Testpflanze wurde Soja angewendet. Die Versuche wurden in Parzellen von 10 m² in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Nach der Saat von Soja wurden 1,5 kg/ha von Sencor, ferner 1,0 kg/ha bzw. 2,0 kg/ha des Antidots als Suspensionen an den Boden aufgebracht.

Die Auswertung wurde – auf gleiche Weise wie in den vorangehenden Beispielen – durch Messung des Grüngewichtes der abgemähten Sojapflanzen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6

Behandlung	Aufwandmenge, kg/ha	
	1,0	2,0
	Prozente des Grüngewichtes	
Sencor	17	17
Sencor + 1,8-Naphthalsäureanhydrid	41	52

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Behandlung	Aufwandmenge, kg/ha	
	1,0	2,0
	Prozente des Grün- gewichtes	
Sencor + N,N-Diallyl-2,2-dichlor- anhydrid	21	26
Sencor + Verbindung Nr. 10	51	66
Sencor + Verbindung Nr. 11	56	68
Sencor + Verbindung Nr. 19	58	81
Kontrollparzelle, Unkrautvernich- tung mechanisch	100	100

Beispiel 12

Bei diesen Versuchen wurde das Saatgut von Soja mit den in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen, ferner mit 1,8-Naphthalsäure-anhydrid und N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid bei einer Aufwandmenge von 0,25 kg/100 kg und 0,50 kg/100 kg gebeizt und dann nach der Saat die Parzellen mit einer Spritzbrühe von 1,5 kg/ha Sencor behandelt.

Die Ergebnisse der Versuche wurden – den vorangehenden Versuchen ähnlich – durch Messung des Grüngewichtes der abgemähten Pflanzen ausgewertet.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Behandlung	Aufwandmenge, kg/q	
	0,25	0,5
	Prozente des Grün- gewichtes	
Sencor	17	17
1,8-Naphthalsäureanhydrid + Sencor	26	28
N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid + Sencor	70	82
Verbindung Nr. 10 + Sencor	69	87
Verbindung Nr. 11 + Sencor	68	78
Verbindung Nr. 19 + Sencor	72	95
Kontrollparzelle, Unkrautvernich- tung mechanisch	100	100

Aus der Tabelle 7 ist klar ersichtlich, dass mittels einer Beizbehandlung die schädigende Wirkung von Sencor noch weiter vermindert und z. B. im Falle der Verbindung Nr. 19 praktisch eliminiert werden kann.

Beispiel 13

In diesen Versuchen wurde die Verminderung der Phytotoxizität von Lasso durch Anwendung von N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid und von Verbindungen der allgemeinen Formel I der Tabelle 1 studiert.

100 kg Anteile des Saatguts von Mohrrhirse wurden mit 0,25 kg und 0,50 kg des Antidots gebeizt, dann die Parzellen nach der Saat der Mohrrhirse mit einer Aufwandmenge von 4,5 l/ha Lasso 48 EC behandelt.

Die Versuche wurden in Parzellen von 10 m² in vierfacher Wiederholung durchgeführt und durch Messung des Grüngewichtes der abgemähten Pflanzen ausgewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

Behandlung	Aufwandmenge, kg/q	
	0,25	0,50
	Prozente des Grün- gewichtes	
Lasso	38	38
N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid + Lasso	90	95
Verbindung Nr. 6 + Lasso	95	100
Verbindung Nr. 12 + Lasso	92	100
Verbindung Nr. 25 + Lasso	98	105
Kontrollparzelle, Unkrautvernich- tung mechanisch	100	100

Von den Angaben der Tabelle 8 geht klar hervor, dass die schädigende Wirkung der bekannten Herbizide (Lasso) durch Beizen mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I praktisch vollkommen eliminierbar ist und im Falle der Verbindung Nr. 25 wird sogar das Grüngewicht der Pflanzen (Mohrrhirse) von den mechanisch unkrautvernichteten Parzellen von dem Grüngewicht der mit der Verbindung Nr. 25 behandelten Pflanzen (Mohrrhirse) übertroffen.

Die Ergebnisse der oben angeführten Versuche (Beispiele 7 bis 11 und Tabelle 2 bis 8) weisen eindeutig darauf hin, dass die schädigende Wirkung der bekannten Herbizide gegen Kulturpflanzen durch Anwendung der Dicarbonsäure-Derivate der allgemeinen Formel I wesentlich vermindert und in manchen Fällen praktisch vollkommen eliminiert werden kann.

Die Versuche wurden an vier verschiedenen Kulturpflanzen und mit vier verschiedenen Herbizid-Typen durchgeführt und das bedeutet, dass die gute Wirkung des Antidots der Formel I weitgehend bewiesen wurde. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele eingeschränkt.